

Федеральное государственное автономное учреждение высшего
профессионального образования
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

ГИЗАТУЛЛИН Булат Ильдарович

ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ И ФАЗОВЫХ
ПЕРЕХОДОВ ЖИДКОСТЕЙ АДсорбированных на поверхности
Пористых стекол VUSOR

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Казань 2013

Работа выполнена на кафедре физики молекулярных систем ФГАОУ ВПО
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Научный руководитель:

Пименов Геннадий Георгиевич
кандидат физико-математических наук,
доцент

Официальные оппоненты:

Грунин Юрий Борисович
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой физики ФГБОУ ВПО
«Поволжский государственный
технологический университет»

Тагиров Мурат Салихович
доктор физико-математических наук,
профессор, заведующий кафедрой квантовой
электроники и радиоспектроскопии ФГАОУ
ВПО «Казанский (Приволжский)
федеральный университет»

Ведущая организация:

Институт Проблем Химической Физики
(ИПХФ) РАН, ГУ, г. Черноголовка

Защита состоится «25» декабря 2013 года в «16» часов «00» минут на заседании диссертационного совета Д 212.081.15 при Казанском федеральном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского при ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 35.

Электронная версия автореферата размещена на официальном сайте Казанского (Приволжского) федерального университета <http://www.kpfu.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 2013 года.

Ученый секретарь диссертационного Совета,
доктор физико-математических наук,
профессор



Еремин М.В.

Актуальность проблемы. Изучение процессов взаимодействия адсорбированных молекул жидкостей с поверхностью пористых материалов является весьма актуальной задачей. К наиболее информативным методам исследования пористых сред относится метод ядерного магнитного резонанса (**ЯМР**), позволяющий по данным об особенностях ядерной магнитной релаксации молекул жидкостей в поровом пространстве получать информацию, как о характеристиках пористых материалов, так и о состоянии жидкости в них. Исследование влияния поверхности пористых материалов на молекулярную подвижность жидкостей и газов методом ЯМР является предметом многих исследований [1, 2]. В большинстве работ по исследованию пористых материалов, таких как цеолиты, пористые стекла, аэросилы, изучаются свойства адсорбированных веществ при полном заполнении порового пространства [3-5]. При частичном заполнении пор, в частности при концентрациях, соответствующих заполнению монослоя на поверхности пористых материалов, становится возможным более детальное изучение процессов взаимодействия адсорбированной жидкости и поверхности пористого материала [6,7]. Важным является создание экспериментальных методик, отвечающих на вопрос о том, как и где в поровом пространстве располагаются адсорбированные молекулы. Сложность проблемы состоит в том, что для правильной интерпретации экспериментальных данных ЯМР необходимо учитывать влияние на измеряемые времена релаксации различных факторов, таких как наличие парамагнитных центров, влияние кривизны и неоднородности поверхности. Разделение вкладов различных механизмов релаксации является важным для понимания и интерпретации экспериментальных данных.

Цель работы заключается в экспериментальном исследовании особенностей ядерной магнитной релаксации, а также процессов плавления и кристаллизации жидкостей в модельных пористых системах с различным размером пор при концентрациях адсорбированной жидкости, соответствующей условиям заполнения монослоя на поверхности.

Основные задачи диссертации состоят в следующем:

1. Исследование особенностей ядерной магнитной релаксации адсорбированных жидкостей.
2. Установление характеристик фазового состояния адсорбированных жидкостей в широком диапазоне температур.
3. Определение механизмов адсорбции и характера распределения адсорбированных молекул в поровом пространстве.

В качестве объектов исследования выбраны гранулированные пористые стекла «Vycor» с различным диаметром пор (4, 11 и 32 нм), частично заполненные (концентрации, соответствующие заполнению монослоя) жидкостями, различающимися межмолекулярным взаимодействием, формой молекул и способных кристаллизоваться (диметилсульфоксид, циклогексан, диэтиленгликоль).

Научная новизна работы:

Методом ЯМР в широком диапазоне температур исследованы времена релаксации, процессы кристаллизации-плавления жидкостей различной полярности в пористых стеклах при концентрациях, соответствующих заполнению монослоя на поверхности пор. Показано, что температурные зависимости населенностей различных компонент спада поперечной намагниченности несут информацию о содержании и распределении в поровом пространстве аморфной и кристаллической компоненты адсорбированной жидкости. Установлено, что в отличие от ожидаемого равномерного распределения по поверхности пор, молекулы жидкостей адсорбируются в виде агрегатов или кластеров различного размера в зависимости от полярности адсорбируемой жидкости. Причем, если для неполярных молекул этот эффект приводит в целом к неоднородному распределению жидкости в объеме пористой среды, то полярные жидкости образуют кластеры с размерами порядка 3-8 нм. При этом по мере уменьшения диаметра пор размеры кластеров полярных жидкостей уменьшаются незначительно по сравнению с расчетом на основе количества молекул в поре, соответствующего заполнению монослоя. Это свидетельствует о том, что с уменьшением размера пор происходит неоднородное распределение молекул жидкости по каналу поры, и предположительно связано с увеличением влияния на размер кластеров сил межмолекулярного взаимодействия. Установлено, что поверхность пор стекла «Vycor» характеризуется наличием микропор с размерами, соответствующими размеру молекул адсорбированных жидкостей. Оценены размеры микропор и исследовано влияние размера и полярности молекул на характер их заполнения.

Практическая значимость:

Для решения задач об описании фазового и структурного состояния адсорбированных жидкостей установлены релаксационные характеристики, такие как населенности аморфной и кристаллической компонент спадов поперечной намагниченности, наиболее информативно отражающих влияние пористой среды на адсорбированные вещества. На основании результатов исследования температурных зависимостей населенностей компонент в сигнале ЯМР адсорбированных жидкостей

разработана методика определения компонент с различным фазовым состоянием. В совокупности, с результатами полученными методом ЯМР крипорометрии, показана возможность определения характера распределения жидкости при частичном (монослойном) заполнении порового пространства. Разработана методика определения объема микропор, основанная на исследовании концентрационных зависимостей населенностей твердотельной компоненты спадов поперечной намагниченности при температурах выше температуры плавления.

На защиту выносятся следующие положения и выводы:

- Результаты экспериментальных исследований методом ЯМР жидкостей, адсорбированных в пористых стеклах Vycor с различным диаметром пор при концентрациях, соответствующих заполнению монослоя.
- Обнаружено, что при концентрациях, соответствующих заполнению монослоя, адсорбированные жидкости собираются в кластеры на поверхности пор, размер которых определяется как полярностью, так и размером пор.
- Установлено, что неполярные молекулы циклогексана собираются в более крупные кластеры-агрегаты с размером, ограниченным диаметром поры, в то время как полярные молекулы диметилсульфоксида и диэтиленгликоля образуют на поверхности пор по всему объему пористого пространства малые кластеры с размерами, слабо зависящими от диаметра пор.
- Обнаружено, что поверхность пор стекла «Vycor» характеризуется наличием микропор. Оценены размеры микропор и исследовано влияние размера и полярности молекул на характер их заполнения.
- Предложена методика определения населенностей молекул жидкостей в кластерах с различным фазовым состоянием, основанная на анализе температурных зависимостей населенности аморфной компоненты спадов поперечной намагниченности путем аппроксимации набором функций Ферми.

Апробация работы: основные результаты работы были доложены и обсуждены на: Зимней школе-конференции «Ядерный магнитный резонанс и его приложения» (С.Петербург, 2009); XV-XVI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2008-2009); ежегодных итоговых научных конференциях Казанского государственного университета (2008-2013).

Публикация результатов исследований. По теме диссертации опубликовано 7 работ (3 статьи в центральной печати, 2 - в электронных журналах, 2 - во всероссийских сборниках статей и в трудах научных конференций).

Личный вклад автора. Автору принадлежат все экспериментальные результаты исследования ЯМР характеристик жидкостей в пористых средах. Автор принимал непосредственное участие в формировании идей, планировании и проведении соответствующих экспериментов, обсуждении и обработке экспериментальных данных, написании статей, а также подготовке и представлении докладов на конференциях.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 131 наименования. Работа содержит 125 страниц, 4 таблицы и 48 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во «**Введении**» обосновывается актуальность темы и цель диссертации. В форме краткого изложения глав диссертационной работы приводятся ее основные результаты, формулируются выводы, составляющие научную и практическую значимость проведенных исследований.

Первая глава посвящена обзору существующих направлений исследования пористых систем. Основное внимание уделено методу ядерного магнитного резонанса и некоторым особенностям при исследовании пористых систем. Обсуждены результаты экспериментальных и теоретических исследований ЯМ релаксации жидкостей в пористых средах, а также существующие подходы интерпретации экспериментальных данных, учитывающие различное влияние поверхности на ЯМ релаксацию жидкости.

Вторая глава содержит изложение основ метода ЯМР релаксометрии и его классических подходов к исследованию пористых материалов. Обсуждены наиболее широко применяемые методики измерения времен релаксации. Представлены основные характеристики исследованных образцов и методики их приготовления.

Объекты исследования. В качестве объектов исследования с высокой удельной поверхностью были выбраны насыпки гранулированных пористых стекол (**ПС**) марки Уусог с диаметром пор 4, 11 и 32 нм. Удельной поверхностью пор вторичной пористости ПС (поры между гранулами) можно пренебречь из-за ее малого значения по сравнению с поверхностью первичной пористости (поры внутри гранул), поэтому в работе обсуждается только поверхность первичной пористости. С целью

уменьшения нежелательного влияния парамагнитных центров (ПМЦ) на измеряемые релаксационные характеристики, ПС промывались соляной кислотой. Для увеличения доли адсорбированных молекул, непосредственно взаимодействующих с поверхностью, пористые стекла заполнялись органическими жидкостями, значение концентрации которых рассчитывалось для заполнения только одного слоя на поверхности пористости пористых стекол. Для сравнения и более детального анализа использовались концентрации вплоть до полного заполнения первичной пористости. В качестве адсорбатов использовались полярный (4,2 Д) диметилсульфоксид (ДМСО), неполярный циклогексан (ЦГ) и полярный (2,5 Д) диэтиленгликоль (ДЭГ). Характеристики ПС представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики пористых стекол марки Vucor: диаметр каналов d , размер гранул D , удельная поверхность пор первичной пористости $S_{п\cdot}$, удельный объем пор внутри гранул $V_{п\cdot}$, удельная магнитная восприимчивость $\chi_{\text{уд}}$ (до и после обработки соляной кислотой), пористость Φ , расчетное значение концентрации ω_m ДМСО, ЦГ и ДЭГ, соответствующей заполнению монослоя.

d , нм	D , мкм	$S_{п\cdot}$, $\frac{\text{м}^2}{\text{г}}$	$V_{п\cdot}$, $\frac{\text{см}^3}{\text{г}}$	$\chi_{\text{уд}}$, $\frac{\text{м}^3}{\text{кг}}, \times 10^9$		Φ , %	ω_m , вес. %		
				до обработки HCl	после обработки HCl		ЦГ	ДМСО	ДЭГ
32	100- 200	138	1,1	-0,24	-0,35	40	5,2	6,3	5,0
11	<50	254	0,7	1,37	-0,39	34	9,2	11,2	9,3
4	100- 300	200	0,2	0,93	-0,34	18	7,4	8,9	7,5

Методы исследования. Для исследования ЯМР релаксации жидкостей в объеме и адсорбированных в пористых стеклах использовался импульсный ЯМР релаксометр, характеризующийся резонансной частотой 19,08 МГц на ядрах ^1H , длительностью 90-градусного импульса 2,5 мкс, временем парализации приемного тракта $\tau_p=13$ мкс и неоднородностью магнитного поля не более 0,01 Гс/см. Измерения времен релаксации проводились в температурном диапазоне 90-350 К.

Для получения спадов поперечной намагниченности использовались последовательности Карра-Парселла-Мейбума-Гилла (КПМГ) [8] и спада свободной индукции (ССИ) (для получения информации о компонентах со временами релаксации T_2 в диапазоне 10-200 мкс) [9]. В качестве

последовательности для получения восстановления продольной намагниченности использовалась последовательность «инверсии-восстановления» [9].

Обработка, полученных спадов поперечной намагниченности, осуществлялась аппроксимацией выражением:

$$A(t) = A(0) \left(p_c \exp\left(-\frac{t^2}{T_{2c}^2}\right) + \sum_i p_i \exp\left(-\frac{t}{T_{2i}}\right) \right), \quad (1)$$

где p_c и p_i – доли гауссовой и лоренцевых компонент со временами спин-спиновой релаксации T_{2c} (<50 мкс) и T_{2i} (>50 мкс), соответственно, при этом $p_c + \sum p_i = 1$. Кривые восстановления продольной намагниченности аппроксимировались выражением:

$$\frac{A(0) - A(t)}{2A(0)} = \sum_i p_i \exp\left(-\frac{t}{T_{1i}}\right), \quad (2)$$

где p_i доли компонент со временами спин-решеточной релаксации T_{1i} ($\sum p_i = 1$).

Для получения ЭПР спектров пористых стекол до и после обработки соляной кислотой использовался стационарный ЭПР-спектрометр ESP-300 фирмы Брукер на частоте 9,97 ГГц.

В третьей главе представлены данные по исследованию фазовых переходов и механизмов релаксации молекул ЦГ и ДМСО при концентрациях, соответствующих заполнению монослоя на поверхности пористых стекол Vycor с различным диаметром пор.

Для обнаружения фазовых переходов жидкостей, адсорбированных в пористых стеклах, использованы характерные изменения формы сигналов спадов поперечной намагниченности и значений времен релаксации T_1 и T_2 в области соответствующих фазовых переходов жидкостей в объеме. Так наличие кристаллической фазы ЦГ в пористых стеклах было обнаружено по изменению формы твердотельной компоненты спада поперечной намагниченности (см. рисунок 1 (а)), соответствующему фазовому переходу кристалл-пластический кристалл (**К-ПК**) циклогексана в объеме, при котором на спаде поперечной намагниченности появлялись отчетливые биения (см. рисунок 1 (б)). При этом происходило ступенчатое увеличение времен релаксации T_2 циклогексана от 25 до 30 мкс как в объеме, так и в пористых стеклах.

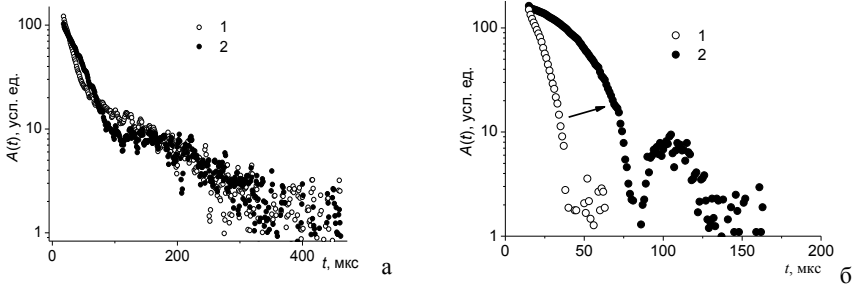


Рисунок 1. Спады поперечной намагниченности ЦГ в пористом стекле с диаметром пор 11 нм (а) при 173 К (1) и 183 (2) К и ЦГ в объеме (б) при 183 К (1) и 198 К (2) до и после фазового перехода К-ПК, соответственно.

Наличие фазовых переходов ЦГ в пористых стеклах указывает на то, что неполярные молекулы ЦГ при концентрациях заполнения монослоя собираются в кластеры на поверхности, а не распределяются равномерно, образуя монослой.

Для изучения фазовых переходов полярных жидкостей адсорбированных в ПС в качестве адсорбата использовался ДМСО. При этом твердотельная компонента спада поперечной намагниченности ДМСО в пористых стеклах (см. рисунок 2, кривая 1), соответствующая кристаллической части ДМСО, также наблюдалась ниже температуры плавления ДМСО в объеме. В то же время компоненты в спаде поперечной намагниченности со временами релаксации T_2 более 100 мкс указывают на наличие части молекул адсорбированных жидкостей, не вошедших в кристаллическую решетку и находящихся в аморфном состоянии. В области температуры плавления происходит ступенчатое увеличение времен релаксации, аналогично изменению времен релаксации диметилсульфоксида в объеме. Кристаллизация и плавление ДМСО в пористых стеклах указывает на то, что полярные молекулы ДМСО, также как и неполярные молекулы ЦГ, при концентрациях заполнения монослоя собираются в кластеры на поверхности ПС.

Стоит отметить, что выше температуры плавления спады поперечной намагниченности ДМСО в пористых стеклах представляют собой неэкспоненциальное затухание, описываемое выражением (1) с $p_1=0,95\pm0,002$, $T_{21}=2620\pm21$ мкс и $T_{2c}=21,3\pm1,4$ мкс (см. рисунок 2, кривая 2). Компонента с малым значением времени релаксации T_{2c} выше температуры плавления указывает на то, что подвижность этой части адсорбированных молекул сильно ограничена. Обнаруженная твердотельная компонента в данном случае относится к молекулам ДМСО на поверхности пористых стекол Vycor в микропорах, размер которых сравним с размерами молекул.

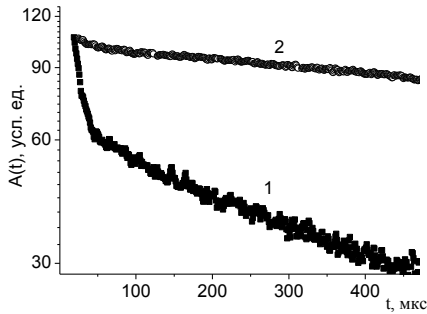


Рисунок 2. Спады поперечной намагниченности ДМСО в ПС с диаметром пор 11 нм при 233 К (1) и 293 К(2).

Более подробную информацию о фазовых переходах и состоянии жидкостей, адсорбированных в ПС, получали из температурных зависимостей времен релаксации. Так температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации ДМСО в пористом стекле 11 нм в кристаллической фазе T_{1c} , представленная на рисунке 3, приблизительно совпадает с соответствующей зависимостью для объемного ДМСО. Наблюдаются два минимума на зависимости времени T_{1c} , что обусловлено, как и в случае с объемным ДМСО, наличием неэквивалентных метильных групп ($-\text{CH}_3$) в молекулах ДМСО в кристаллическом состоянии. Незначительные различия наклонов минимумов могут быть вызваны распределением времен корреляции молекулярных движений [10], связанным как с наличием дефектных кристаллитов, так и влиянием поверхности на молекулярную подвижность молекул ДМСО.

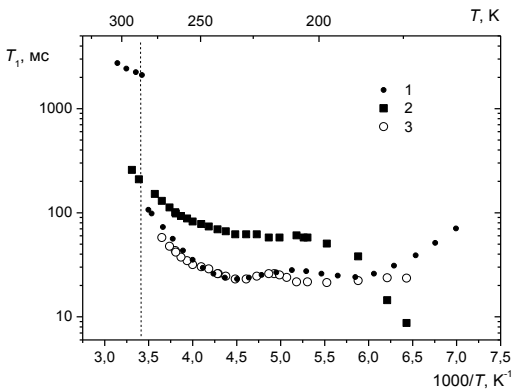


Рисунок 3. Температурные зависимости времен продольной релаксации ДМСО в объемном состоянии (1) и в пористом стекле с диаметром пор 11 нм: T_{1a} (2), T_{1c} (3). Вертикальная линия соответствуют температуре плавления объемного ДМСО [11].

На температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации ДМСО, соответствующего аморфной части ДМСО в пористых стеклах (рисунок 3, кривая 2), отсутствуют характерные минимумы, вызванные движением неэквивалентных метильных групп. Предполагается, что в аморфной фазе отсутствует неэквивалентность метильных групп и, соответственно, должен наблюдаться один минимум на температурной зависимости времени T_{1a} . Однако, наличие в пористых стеклах ПМЦ, оставшихся после промывания соляной кислотой, приводит к уменьшению времени спин-решеточной релаксации в области температур 155-181 К, где предполагается наблюдение низкотемпературной ветви минимума температурной зависимости времени T_{1a} . Подобное уменьшение времени спин-решеточной релаксации в этой области температур наблюдается для всех исследованных жидкостей и обусловлено влиянием ПМЦ.

Для исследования состояния адсорбированных жидкостей при различных температурах детально рассматриваются температурные зависимости населенностей компонент разложения спадов поперечной намагниченности. Изменение с ростом температуры населенности аморфной компоненты отражает увеличение подвижности некоторой части молекул, например, при фазовых переходах, и часто используется в методе ЯМР-криопорометрии для получения размеров пор, ограничивающих адсорбированное вещество [12]. В качестве кривых плавления были использованы температурные зависимости населенности аморфной компоненты спадов поперечной намагниченности ЦГ и ДМСО адсорбированных в пористых стеклах, изображенные на рисунке 4. Аппроксимация данных зависимостей проводилась с помощью выражения:

$$p_a(T) = p_{nt} + \sum_{i=1}^N \frac{\Delta p_{ai}}{\exp\left(-\frac{T - T_{0i}}{w_i}\right) + 1} \quad (3)$$

где p_{nt} - доля компонент, не испытывающих фазовых переходов в исследованном диапазоне температур, Δp_{ai} - изменение доли p_a , обусловленное фазовым переходом i -ой компоненты в составе образца, вследствие нагревания; T_{0i} - средняя температура фазового перехода; w_i - параметр, характеризующий температурный диапазон, в котором происходит фазовый переход; N - количество фазовых переходов. В данном случае постоянная $p_{nt} = p_{mp} + p_{na}$, где p_{mp} - доля молекул ДМСО и ЦГ в микропорах, p_{na} - доля молекул ДМСО и ЦГ в аморфной фазе, не испытывающая фазовых превращений в исследованной области температур. Для ДМСО в пористых стеклах значение p_{mp} соответствует населенности твердотельной компоненты спада поперечной намагниченности выше температуры плавления, а p_{na} - значению населенности при низких температурах на границе

исследованного температурного диапазона (см. рисунок 4 а). В случае ЦГ в пористых стеклах значение населенности аморфной компоненты при низких температурах соответствует значению $p_{nt}=p_{mp}+p_{na}$ (см. рисунок 4 б). С помощью аппроксимации экспериментальных данных выражением (3) получали значения населенностей кристаллической и аморфных частей ДМСО в пористых стеклах, а также значения температур фазовых переходов T_{0i} (см. таблицу 2).

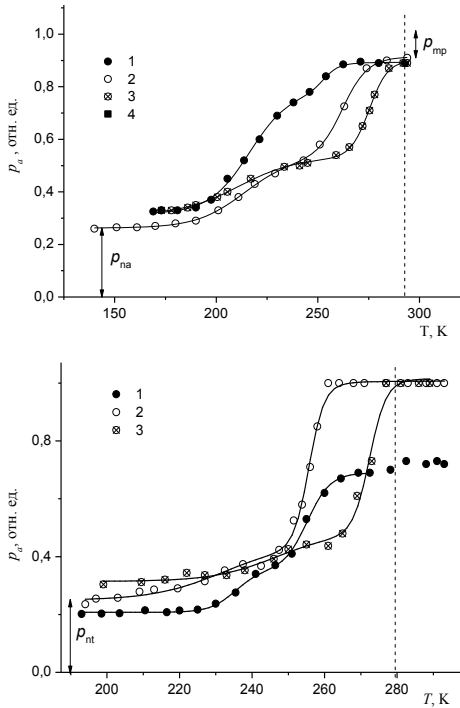


Рисунок 4. Температурные зависимости населенностей компонент спада поперечной намагниченности p_a ДМСО (а) и ЦГ (б) в ПС марки Vycog со средним диаметром пор 4 (1), 11 (2) и 32 (3) нм при концентрациях адсорбированных жидкостей, соответствующих заполнению монослоя. Сплошными линиями показана аппроксимация выражением (3). Вертикальные линии соответствуют температурам плавления ДМСО и ЦГ в объеме [11]. На примере ДМСО в пористом стекле с диаметром пор 11 нм показаны значения величин p_{nt} , p_{mp} , p_{na} .

Таблица 2. Значения населенностей «фаз» p_i (кристаллической и аморфной) и температур плавления кристаллитов T_{0k} , полученные аппроксимацией температурных зависимостей населенностей длинновременной компоненты спадов поперечной намагниченности ДМСО и ЦГ в пористых стеклах выражением (3).

Адсорбат	ДМСО			ЦГ		
	p_i отн. ед.		T_{0k} , K	p_i отн. ед.		T_{0k} , K
	крист.	аморф.		крист.	аморф.	
4	0,11	0,47	253	0,34	0,15	247
11	0,38	0,27	263	0,56	0,19	256
32	0,42	0,17	270	0,53	0,17	272

В выражении (3) производится суммирование набора функций Ферми, которые соответствуют различным фазовым переходам, а также постоянных, соответствующих компонентам адсорбированной жидкости, которые не испытывают фазовых переходов в исследованном диапазоне температур. Подобный подход был применен в работе [13] по оценке фазового состояния нефти и ее компонент. Авторами показано, что производная от выражения (3) пригодна для приближенного описания фазовых превращений, в том числе и перехода стекло-жидкость. В случае ДМСО и ЦГ в пористых стеклах было установлено, что наилучшее описание экспериментальных данных выражением (3) происходит при суммировании двух функций Ферми ($N=2$ в (3)), что соответствует двум фазовым переходам в исследованной области температур. Ниже температуры 250 К происходит переход стекло-жидкость молекул в аморфной фазе, входящим в незамерзающий слой между кристаллитом и поверхностью ПС. Стоит отметить, что также имеется доля $p_{\text{на}}$ молекул со временами спин-спиновой релаксации отличными от твердотельной компоненты при низких температурах на границе исследованного температурного диапазона, что указывает на остаточную подвижность этих молекул в аморфном состоянии. Фазовый переход в области температур выше 250 К соответствует плавлению кристаллитов адсорбированных молекул ДМСО и ЦГ. На это указывает наличие гистерезиса температурной зависимости населенности аморфной компоненты в этой области температур. Для вычисления среднего размера кристаллитов использовались значения температур плавления $T_{0к}$, представленные в таблице 2. Соотнесение сдвига температуры плавления адсорбированных жидкостей по сравнению с таковыми в объеме с размерами кристаллитов осуществлялось с помощью выражения Гиббса-Томсона [12]:

$$\Delta T = T_0 - T(d_c) = \frac{k}{d_c} \quad (4)$$

где T_0 - температура плавления объемного кристалла, $T(d_c)$ - температура плавления кристалла размером d_c , k - характеристический параметр жидкости. Значение постоянной k было взято для ЦГ равным 170 и 140 нм·К для ДМСО [14].

Зависимость размера кристаллитов от размера пор пористых стекол, изображенная на рисунке 5, указывает на то, что неполярные молекулы ЦГ образуют более крупные кристаллиты по сравнению с полярными молекулами ДМСО. Значения средних размеров кристаллитов ЦГ в совокупности со значением толщины незамерзающего слоя на поверхности указывают на то, что при концентрациях заполнения монослоя молекулы ЦГ собираются в кластеры-агрегаты с размером близким к значениям диаметра пор, ограничивающих их.

Возможно, при этом образуются кластеры в виде «перешейков» жидкости между стенками пор. В таком случае, кластеры молекул ЦГ весьма неравномерно распределены в поровом объеме пористых стекол. При этом по мере уменьшения диаметра пор от 32 до 11 и 4 нм размеры кластеров полярного ДМСО уменьшаются незначительно (от 8 до 4 нм). В совокупности с расчетом значений объемов жидкостей, необходимых для образования кластеров нужных размеров, на основе количества молекул в поре, соответствующего заполнению монослоя, можно предполагать, что с уменьшением размера пор происходит неоднородное распределение молекул ДМСО по каналу поры, что предположительно связано с увеличением влияния на размер кластеров сил межмолекулярного взаимодействия и кривизны пор.

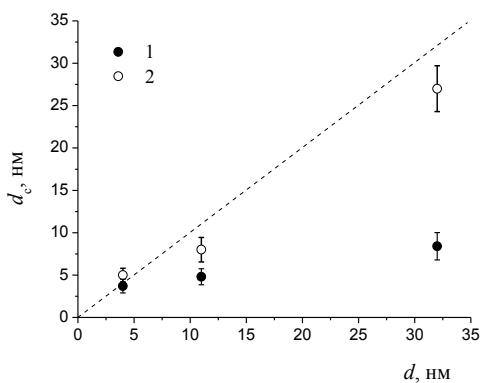


Рисунок 5. Зависимость размера кристаллитов от размера пор ПС: ДМСО (1) и ЦГ (2) при концентрациях заполнения монослоя. Линией показано соответствие размера кристаллитов размеру пор $d_c = d$.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что молекулы ДМСО и ЦГ, адсорбируемые в пористых стеклах при концентрациях заполнения монослоя, образуют кластеры в поровом объеме ПС. Неполарные молекулы ЦГ образуют кластеры размерами, ограниченными диаметром пор, и неравномерно распределены в поровом объеме. Показано, что полярные молекулы ДМСО образуют кластеры меньшего размера, которые с уменьшением диаметра пор также неравномерно распределяются по каналу поры. При этом ниже температуры плавления, адсорбированные молекулы ЦГ и ДМСО в кластерах можно разделить на части с различным фазовым состоянием: кристаллическую часть, аморфную часть между поверхностью пористого стекла и кристаллита, аморфную часть с остаточной подвижностью и часть молекул в микропорах.

В четвертой главе представлены результаты исследования ядерной магнитной релаксации молекул ДЭГ при концентрациях заполнения монослоя на поверхности пористых стекол Vусог. Исследовано влияние размера пор на распределение адсорбированных молекул ДЭГ в поровом пространстве. Изучены механизмы релаксации адсорбированного ДЭГ через ПМЦ на поверхности пористых стекол.

Было обнаружено, что объемный ДЭГ при охлаждении до 170 К и последующем нагреве не кристаллизуется, оставаясь в аморфном состоянии. Кристаллизация ДЭГ происходила при предварительном охлаждении до температур ниже 173 К и дальнейшим постепенном нагреве до температуры 223 К, при которой наблюдалась кристаллизация объемного ДЭГ. Обнаруженный аномальный процесс кристаллизации объемного ДЭГ позволил исследовать ядерную магнитную релаксацию ДЭГ в аморфном состоянии. При этом время спин-решеточной релаксации аморфного ДЭГ в объеме (кривая 4 на рисунке 6) с ростом температуры проходит через характерный минимум без резких ступенчатых изменений, типичных для фазовых переходов.

С целью исследования фазового состояния и молекулярной подвижности адсорбированного ДЭГ при концентрациях заполнения монослоя были исследованы температурные зависимости времен релаксации ДЭГ в пористых стеклах. Отсутствие скачкообразных изменений времени T_1 и T_2 для ДЭГ в пористых стеклах при концентрациях заполнения монослоя свидетельствуют о невозможности фазовых переходов кристаллизации-плавления ДЭГ. Это обусловлено тем, что размеры образовавшихся на поверхности кластеров молекул не достигают критических размеров, необходимых для образования зародышей кристаллизации [15]. Для нахождения минимального содержания ДЭГ, при котором возможны кристаллизация-плавление в пористых стеклах, были изучены образцы ПС со средним диаметром пор 11 нм с концентрацией ДЭГ в интервале от 2,2 до 43,7 %вес. Для кристаллизации ДЭГ в пористых стеклах с различной концентрацией применялась методика охлаждения-нагрева, как в случае с объемным ДЭГ. В результате, кристаллизация была зафиксирована в образцах с концентрацией ДЭГ 40,5 %вес. и выше, что соответствует 7-8 слоям молекул ДЭГ, или размерам кластера 5-9 нм в зависимости от расположения молекул ДЭГ в кластере на поверхности пор. Полученные значения размеров кластеров ДЭГ приблизительно совпадают со значением размеров кластеров ДМСО (4-8 нм).

Переходя к температурным зависимостям времен спин-решеточной релаксации стоит отметить, что минимум на температурной зависимости времени T_1 объемного ДЭГ, обусловленный движением молекул ДЭГ, наблюдается и на температурных зависимостях времени T_1 ДЭГ в пористых стеклах при

концентрациях заполнения одного монослоя (см. рисунок 6). Из рисунка 6 видно, что имеются существенные отличия температурных зависимостей ДЭГ в пористых стеклах и в объеме. *Во-первых*, в пористых стеклах наблюдаются более пологие минимумы температурных зависимостей времени T_1 ДЭГ и небольшое увеличение значений T_1 в минимуме, от $17,3 \pm 0,9$ мс для исходного ДЭГ и до $21,6 \pm 1,1$ мс для молекул ДЭГ в пористых стеклах с $d=11$ и 32 нм. Обычно такие изменения связывают с распределением времен корреляции молекулярного движения τ_c из-за энергетической неоднородности поверхностей адсорбции [10]. Чаше всего рассматривают логнормальное распределение $P(\tau_c)$, которое имеет простой физический смысл и обусловлено гауссовым распределением активационных барьеров E относительно среднего значения $\langle E \rangle$. *Во-вторых*, происходит смещение минимума температурных зависимостей времени T_1 в сторону высоких температур, что указывает на возможное увеличение средней энергии активации $\langle E \rangle$ молекулярного движения, ответственного за минимум T_1 . *В-третьих*, при низких температурах происходит существенное уменьшение времени спин-решеточной релаксации ДЭГ в пористых стеклах.

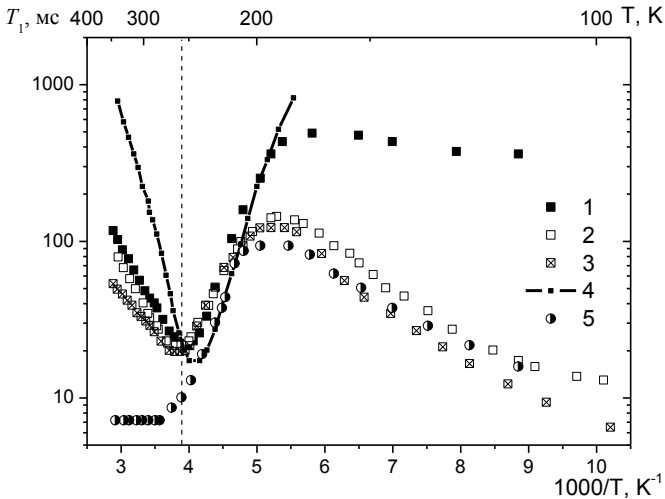


Рисунок 6. Температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации T_1 ДЭГ при концентрациях, соответствующих заполнению монослоя, в пористых стеклах марки Vycor со средними диаметрами пор 4 (1), 11 (2), 32 нм (3) и для чистого ДЭГ (4), а также ДЭГ в исходном не обработанном соляной кислотой пористом стекле со средним диаметром пор 11 нм (5). Вертикальная линия соответствует температуре плавления чистого ДЭГ [11].

Рассмотрим более подробно указанные выше отличия. Температурные зависимости времени T_1 в области высоких температур заметно отличаются для пористых стекол с разным диаметром пор, как по наклону так и значениям времен T_1 . Интересным результатом является то, что с увеличением диаметра пор влияние распределения времен корреляции увеличивается, что приводит к более пологим минимумам и меньшим значениям T_1 по сравнению с порами меньшего размера. В работе [16] в пористых стеклах этой же марки при полном заполнении гексаном пористого пространства, авторами была найдена практически линейная зависимость времени спин-решеточной релаксации T_1 от диаметра пор d в области 11-80 нм. В случае концентраций, соответствующих заполнению монослоя, обратная зависимость T_1 от d пор, а также более пологие минимумы температурных зависимостей времени T_1 ДЭГ в крупных порах ($d=11$ и 32 нм) связываются с влиянием кривизны пор на распределение молекул ДЭГ по поверхности пористых стекол. Известно [17], что толщина адсорбционных пленок полярных жидкостей в порах силикатных стекол увеличивается с ростом кривизны пор $1/d$ из-за дополнительного отрицательного лапласовского давления под вогнутой поверхностью. По этой причине относительная доля молекул ДЭГ на межфазной границе с твердой поверхностью будет больше для пор с меньшим значением $1/d$. В результате обмена с молекулами вдали от поверхности это приведет к росту среднего значения $\langle E \rangle$ и ширины гауссова распределения энергий активации E_a , и следовательно, к сдвигу и уширению распределения времен корреляции $P(\tau_c)$. Отмечается, что в случае ДМСО в пористых стеклах при концентрациях заполнения монослоя в области температур выше температуры плавления времена спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации ДМСО также обратно пропорциональны диаметру пор, что может быть связано с одинаковым характером распределения полярных молекул ДЭГ и ДМСО в поровом объеме ПС.

В то же время, предложенное выше простое объяснение, связанное с влиянием кривизны пор, не полностью согласуется с некоторыми экспериментальными наблюдениями. Прежде всего, значения T_1 в минимуме температурных зависимостей обычно более сильно возрастают в дисперсных системах по сравнению с чистой жидкостью [10,18], чем в исследуемых нами объектах. Второе противоречие состоит в том, что значения T_1 в минимуме для молекул ДЭГ в пористом стекле с диаметром пор 4 нм больше ($19,8 \pm 2,0$ мс), чем в пористых стеклах с диаметром пор 11 нм и 32 нм ($21,6 \pm 2,1$ мс), а должно быть наоборот, исходя из разницы в наклонах ветвей минимума на температурной зависимости времени T_1 . Данные противоречия снимаются, если учесть, что даже

промытые соляной кислотой ПС содержат небольшое количество неудаляемых ПМЦ. Эти ПМЦ на несколько порядков уменьшают времена T_1 ближайших молекул, а через молекулярный обмен за счет самодиффузии и времена T_1 остальных молекул. Наибольший эффект влияния ПМЦ в данной области температур наблюдается в исходном непромытом соляной кислотой ПС, как на примере системы с высоким содержанием ПМЦ. На температурных зависимостях времени T_1 ДЭГ в исходном ПС со средним диаметром пор 11 нм в области температур 280-350 К наблюдается плато со значением времени $T_1=7,2$ мс (см. рисунок 6, кривая 5). Времена корреляции электронного спина τ_{1S} ПМЦ в исходных пористых стеклах, по-видимому, не зависят от температуры и намного меньше времени корреляции τ_C молекул ДЭГ, что характерно для обменного механизма парамагнитной релаксации в системах с большой концентрацией ПМЦ [19, 20]. При высоких температурах молекулы ДЭГ диффундируют по всей поверхности порового пространства, и в области независимости T_1 от T для ДЭГ в исходном ПС наступает быстрый молекулярный обмен намагниченностью между протонами, находящимися на различных расстояниях от ПМЦ. Скорость релаксации ядерной продольной намагниченности при большом содержании ПМЦ будет определяться диполь-дипольным взаимодействием ядерного и электронного спинов. В случае промытых соляной кислотой пористых стекол оставшиеся ПМЦ, возможно находящиеся вблизи поверхности в остове ПС, приводят к таким неожиданным результатам, как обратная зависимость времени T_1 в минимуме от диаметра пор и уменьшающийся наклон ветвей температурного минимума T_1 с увеличением размера пор.

Механизмом релаксации через ПМЦ также обусловлено очередное отличие температурных зависимостей ДЭГ в ПС и в объемном состоянии на рисунке 6-уменьшение времен релаксации T_1 в области температур ниже 200 К. В этой области температур время T_1 объемного ДЭГ принимает значения более 10 с, в то время как в ПС с диаметром пор 32 нм достигает значения 6 мс при 100 К. При уменьшении размера пор время T_1 в этой области температур увеличивается, что, как и в случае обратной зависимости $T_1(d)$ при высоких температурах, связано с увеличивающейся долей молекул на поверхности ПС. Однако при данных температурах молекулярные движения ДЭГ сильно заторможены, и механизм обмена намагниченностью является не молекулярный обмен, а спиновая диффузия между молекулами на поверхности вблизи ПМЦ и молекулами вдали от поверхности. Также при низких температурах, когда $\omega_1\tau_C \gg 1$, вклад от протон-протонного взаимодействия молекул ДЭГ в пористых стеклах уменьшается, и

становится преобладающим вклад от взаимодействия с ПМЦ. С учетом спиновой диффузии [19,22], которая приводит к тому, что система характеризуется одним временем T_1 , записывается выражение для оценки времени T_1 [22]:

$$1/T_1^S = 4\pi NDb, \quad (5)$$

где

$$b = 0,7(C/D)^{1/4}, \quad D = a^2/12T_2,$$

$$C = \frac{2}{5} \gamma^2 \gamma_s^2 \hbar S(S+1) \left[\frac{\tau_{1S}}{1 + (\omega_1 \tau_{1S})^2} \right],$$

где N - концентрация ПМЦ в единице объема, a - расстояние между соседними протонами, T_2 – время поперечной релаксации протонов, D – коэффициент спиновой диффузии.

На основании данных работ [20, 21] можно ожидать, что при высоких температурах, когда $\omega_1 \tau_{1S} \ll 1$, измеряемое время T_1 будет уменьшаться с охлаждением, а затем возрастет при реализации неравенства $\omega_1 \tau_{1S} \gg 1$ после прохождения минимального значения. Поскольку в данной работе температура не опускалась ниже 99К, поэтому на рисунке 6 наблюдается только высокотемпературная ветвь ожидаемой температурной зависимости времени T_1 адсорбированных молекул ДЭГ ниже $T=190$ К. Если допустить, что при самой низкой температуре $T=99$ К приблизительно выполняется условие минимума $\omega_1 \tau_{1S}=1$, то можно оценить время $\tau_{1S}=0,83 \times 10^{-8}$ с. Это значение не противоречит имеющимся литературным данным по временам электронной продольной релаксации [21, 23]. Для теоретической оценки времени T_1 по уравнению (6) берется $a = 2,5 \text{ \AA}$, $T_2 = 10^{-5}$ с, $N = 9,9 \times 10^{18}$ ион/см³ и при условии $\omega_1 \tau_{1S}=1$ получается значение $T_1 = 8,1$ мс, которое удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением $T_1 = 12,3$ мс при $T=99$ К. Таким образом, аномальное уменьшение времен T_1 исследованных адсорбированных жидкостей при температурах ниже 190-200 К обусловлено спиновой диффузией между молекулами на поверхности вблизи ПМЦ и молекулами вдали от поверхности ПС.

Стоит отметить, что температурные зависимости времен спин-спиновой релаксации адсорбированных молекул ДЭГ в исходном и очищенном пористом стекле отличаются незначительно, что позволяет в совокупности с температурными зависимостями населенностей компонент спадов поперечной намагнитченности получать из них более достоверные данные о фазовом состоянии и молекулярной подвижности адсорбированных молекул.

На основании представленных в данной главе экспериментальных данных можно сделать следующие выводы. Полярные молекулы ДЭГ при концентрациях в

пористых стеклах, соответствующих заполнению монослоя, образуют кластеры с размерами, недостаточными для образования зародышей кристаллизации (менее 5-9 нм), что приблизительно совпадает со значениями размеров кластеров ДМСО. Данный факт может указывать на одинаковый характер распределения данных жидкостей в поровом объеме. При этом показано, что имеется влияние кривизны пор на характер распределения в поровом пространстве молекул ДЭГ. Обнаружено, что уменьшение времени спин-решеточной релаксации при низких температурах обусловлено релаксацией через ПМЦ в структуре пористых стекол.

О возможности определения объема микропор в пористых объектах методом ЯМР

В ходе изучения поведения адсорбированных молекул методом ЯМР была выявлена возможность определения объема микропор из анализа спадов поперечной намагниченности.

Остановимся на методике определения объема микропор на примере системы ДЭГ-пористое стекло. При температурах выше 250 К относительная населенность твердотельной компоненты p_c остается постоянной при одинаковой концентрации ДЭГ в пористом стекле. И в этой области температур для определения объема микропор была исследована зависимость относительной населенности p_c компоненты со временем $T_{2c}=20-40$ мкс в спаде поперечной намагниченности для образцов от общего содержания ДЭГ в пористом стекле.

Далее путем перерасчета населенности p_c на массу ДЭГ была получена зависимость массы молекул ДЭГ в микропорах от массы ДЭГ в 1 г пористого стекла со средним диаметром пор 11 нм (см. рисунок 7).

Видно, что при содержании ДЭГ равном ~ 130 мг/г, зависимость массы молекул ДЭГ в микропорах выходит на плато со значением $m_n = 28,5$ мг/г, что соответствует объему микропор $33,8 \times 10^{-3}$ см³/г (при расчете объем молекулы ДЭГ взят равным $0,209$ нм³). Объем микропор, соизмеримых с размером молекул ДЭГ, составляет 3,5 % от общего объема пор.

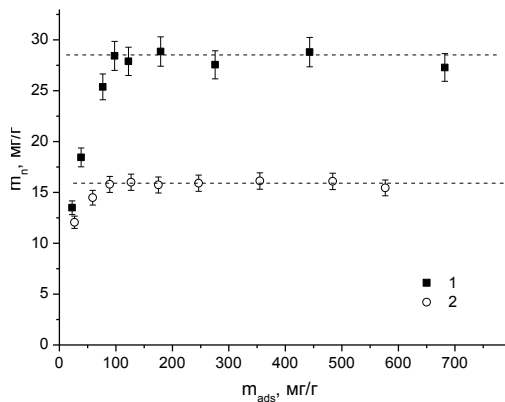


Рисунок 7. Зависимость массы молекул адсорбированных в микропорах от массы всей адсорбированной жидкости (ДЭГ(1), ДМСО (2)) в 1 г пористого стекла марки Vusog со средним диаметром пор 11 нм. Линией обозначено среднее значение m_n на плато.

Подобным образом был рассчитан объем микропор для пористого стекла со средним диаметром 11 нм, когда в случае адсорбируемой жидкости использовался ДМСО (см. рисунок 7, кривая 2). Объем микропор в случае ДМСО составил $22,9 \times 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$ при объеме молекулы ДМСО $0,187 \text{ нм}^3$, что соответствует 2,4 % от общего объема пор. Из приведенных данных следует, что определяемый таким образом объем микропор может зависеть от размера полярных адсорбируемых молекул.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

Методом ЯМР в широком диапазоне температур проведено комплексное экспериментальное исследование ядерной магнитной релаксации, а также процессов плавления и кристаллизации жидкостей различной полярности в пористых стеклах Vusog при концентрациях адсорбированных жидкостей, соответствующих заполнению монослоя на поверхности пористых стекол.

1. Установлено, что обнаруженное уменьшение времени спин-решеточной релаксации адсорбированных жидкостей в области низких температур (низкотемпературное приближение, $\omega_1 \tau_C \gg 1$) связано с релаксацией через парамагнитные примеси и определяется временем корреляции электронного спина τ_{IS} , как для промытых, так и исходных непромытых соляной кислотой образцов пористого стекла. Причем в области высоких температур (высокотемпературное приближение, $\omega_1 \tau_C \ll 1$) времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации жидкостей, адсорбированных в очищенном

пористом стекле, в большей степени определяются молекулярным движением. В совокупности с температурными зависимостями населенностей компонент спадов поперечной намагниченности они могут быть использованы для получения информации о фазовом состоянии и молекулярной подвижности адсорбированных жидкостей.

2. На основании анализа температурных зависимостей населенности аморфной компоненты $p_a(T)$ установлено, что молекулы адсорбированных жидкостей ниже температуры плавления при концентрациях, соответствующих заполнению монослоя, могут входить в состав различных «фаз»: 1) молекулы в кристаллическом состоянии, 2) молекулы в аморфном состоянии в «незамерзающем» слое, 3) молекулы в аморфном состоянии на поверхности, не входящие в «незамерзающей» слой и 4) молекулы в микропорах. Предложена методика определения относительных населенностей «фаз» адсорбированных в пористых стеклах жидкостей с помощью аппроксимации температурных зависимостей $p_a(T)$ набором функций Ферми.
3. Обнаружено, что при концентрации адсорбированной жидкости, соответствующей заполнению монослоя, молекулы адсорбируются в виде кластеров, в отличие от ожидаемого равномерного распределения по поверхности порового пространства. На примере данных по циклогексану и диметилсульфоксиду в пористых стеклах показано влияние полярности на характер распределения адсорбированных молекул в поровом пространстве. Установлено, что неполярные молекулы циклогексана образуют кластеры с размерами, ограниченными диаметром пор, что в свою очередь указывает на то, что кластеры циклогексана распределены в поровом объеме весьма неравномерно.
4. Установлено, что, в отличие от циклогексана, полярные молекулы диметилсульфоксида и диэтиленгликоля собираются в поровом пространстве в кластеры малых (порядка 7-8 нм для пористого стекла с диаметром пор 32 нм) размеров. При этом, по мере уменьшения диаметра пор от 32 нм до 11 и 4 нм размеры кластеров полярных жидкостей уменьшаются незначительно (не более чем в 2 раза), что свидетельствует о том, что с уменьшением размера пор происходит неоднородное распределение молекул жидкости по каналу поры, что предположительно связано с увеличением влияния на размер кластеров сил межмолекулярного взаимодействия и кривизны пор.

5. Показано, что поверхность пористых стекол Vycor характеризуется наличием микропор, размер которых сравним с размерами адсорбируемых молекул. Разработана методика определения объема микропор на поверхности пористых стекол, основанная на регистрации доли твердотельной компоненты спада поперечной намагниченности адсорбированных жидкостей при различных концентрациях.

Список публикаций по теме диссертации

1. Гизатуллин Б.И., Пименов Г.Г. Влияние пористой среды на фазовые переходы и подвижность молекул циклогексана// Коллоидн. журн.-2009.- Т. 71.- № 3.- С. 308-313
2. Гизатуллин Б. И., Пименов Г. Г. Ядерная магнитная релаксация и фазовые переходы диэтиленгликоля в пористых стеклах типа Vycor// Коллоидн. журн.-2010.-Т. 72.- № 5.- С. 613–619.
3. Пименов Г.Г., Гизатуллин Б.И. Ядерная магнитная релаксация адсорбированных жидкостей в пористых средах, содержащих парамагнитные примеси// Учен. зап. Казан. гос. ун-та. Сер. физ.-мат. науки.- 2011.- Т.153.- Кн. 1.- С.48-57.
4. Гизатуллин Б.И., Пименов Г.Г. Ядерная магнитная релаксация циклогексана в пористом стекле типа Vycor// Структура и динамика молекулярных систем.- 2008.- Вып.XV.- Ч.2.- С. 149.
5. Гизатуллин Б.И., Пименов Г.Г. Влияние поверхности пористого стекла на молекулярную подвижность и фазовые переходы диэтиленгликоля// Электронный журнал «Структура и динамика молекулярных систем».- 2008.- № 4.- С. 387.
6. Пименов Г.Г., Гизатуллин Б.И. Неэквивалентность метильных групп в кристаллическом диметилсульфоксиде //Электронный журнал «Структура и динамика молекулярных систем».-2011. №.2.- С.1-10.
7. Гизатуллин Б. И., Пименов Г. Г. Спин-решеточная релаксация диэтиленгликоля в пористых стеклах типа Vycor// 6-я Зимняя молодежная школа-конференция. Магнитный резонанс и его приложения. Материалы конференции. Санкт-Петербург.- 2009.- С. 136.

Список цитируемой литературы

1. Christenson, H. K. Freezing and melting in porous media/ H. K. Christenson // J. Phys: Condens. Matter.- 2001.- V.13.- P.95.
2. Parida, S. K. Adsorption of organic molecules on silica surface/S. K. Parida, S. Dash , S. Patel , B.K. Mishra// Advances in Colloid and Interface Science.-2006.-V. 121.-P. 77–110.
3. Aksnes, D.W. ^1H and ^2H NMR studies of cyclohexane nanocrystals in controlled pore glasses/ D.W. Aksnes, K. Forland, L. Kimtys // J. Mol. Struct.- 2004. -V.708.- P.23.
4. Пименов, Г.Г. Влияние аэросила на ядерную магнитную релаксацию и трансляционную подвижность диметилсульфоксида/ Г.Г. Пименов, О.А. Опанасюк// Колл. журнал.- 1998.- Т.60.- №2.- С.250-254.
5. Filippov, A. Dynamic properties of water in silicalite-1 powder/ A. Filippov , S.V. Dvinskikh, A. Khakimov, M.Grahn, H. Zhou, I. Furo, O. N. Antzutkin, J. Hedlund// Magnetic Resonance Imaging.-2012.-V.30.-P. 1022–1031.
6. Allen, S.G. Internal surfaces of porous media studied by nuclear magnetic resonance cryoporometry/ S.G. Allen, P.C.L. Stephenson, J.H. Strange// J. Chem. Phys.-1998.- V. 108.-P. 8195–8198.
7. Vyalikh, A. Evidence of microphase separation in controlled pore glasses/A. Vyalikh, T. Emmeler, E. Gedat, I. Shenderovich, G.H. Findenegg, H.-H. Limbach, G. Buntkowsky// Solid State Nuclear Magnetic Resonance.-2005.-V. 28.- P. 117–124
8. Carr, H.Y. Effects of diffusion on free precession in Nuclear Magnetic Resonance experiments/H.Y. Carr, E.M. Purcell// Phys. Rev.- 1954.- V. 94.- P.630.
9. Kimmich, R. Relaxation compensated pulse sequences / R. Kimmich //NMR: tomography, diffusometry, relaxometry. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag – 1997. – P. 26.
10. Pfeifer, H. Nuclear magnetic resonance and relaxation of molecules adsorbed on solids/H. Pfeifer// NMR-Basic Prin. and Progr.-1972.- V.7.-P. 53.
11. Справочник химика, т. 2. Л.-М.: Химия. 1964.
12. Mitchell, J. Nuclear magnetic resonance cryoporometry/ J. Mitchell, J. B. W. Webber, J.H. Strange// Physics Reports.-2008.- V.461.-P.1–36.
13. Шкаликов, Н.В. Исследование н-парафинов в составе нефти методом ядерного магнитного резонанса/ Н.В. Шкаликов, В.Д. Скирда, И.В. Николин, С.С. Сафонов// Георесурсы.-Т.2-2010-С.9.
14. Strange, J.H. Spatially resolved pore size distributions by NMR/ J.H. Strange, J.B.W. Webber// Meas.Sci.Technol.- 1997.-V.8.-P.555-561
15. Уббелоде А., Плавление и кристаллическая структура. М.: Изд-во «Мир». 1969.

16. Sitnitsky, A. E. Spin-lattice NMR relaxation by anomalous translational diffusion/ A. Sitnitsky, G.G. Pimenov, A.V. Anisimov//J. Magn. Reson.- 2005.-V. 172.- P. 48.
17. Буркат, Т.М. Полимoleкулярная адсорбция воды пористыми стеклами и расклинивающее давление адсорбционных пленок/ Т.М. Буркат, О.В. Семашко, О.Г. Усъяров // Коллоид. журн.- 1999.- Т. 61.- №3.- С. 313.
18. Пименов, Г. Г. Подвижность молекул жидкостей в порах аэросила/Г.Г. Пименов, Н.В. Тюрина, Е.В. Хозина // Коллоид. журн.- 1995.- Т. 57 .- №1.- С.120.
19. Альтшулер С.А., Козырев Б.И./ Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. - М.: Наука. – 1972. – 672 с.
20. Hougardy, J. NMR study of adsorbed water. I. Molecular orientation and protonic motions in the two-layer hydrate of a Na-vermiculite/ J. Hougardy, W.E.E. Stone, J. J. Fripiat //J. Chem. Phys.-1976.- V. 64.- N.9.-P 3840-3851.
21. Абрагам А. Ядерный магнетизм, М.: ИЛ, 1963, гл.VIII.
22. Хуцишвили, Г.Р. Спиновая диффузия/ Г.Р. Хуцишвили// Усп. физ. наук.- 1965.- Т. 87.- № 2.- С. 211.
23. Fielding, A. J Electron spin relaxation of copper(II) complexes in glassysolution between 10 and 120 K/ A. J. Fielding, S. Fox , G. L. Millhauser , M. Chattopadhyay, P. M. H. Kroneck , G. Fritz , G. R. Eaton , S. S. Eaton// J. of Magn. Res.-2006.-V. 179.-P. 92–104.

Автор выражает благодарность:

-научному руководителю доценту Пименову Г.Г. и заведующему кафедрой проф. Скирде В.Д. за помощь в постановке задач, продуктивные дискуссии и обсуждение результатов исследований,

-коллективу кафедры физики молекулярных систем за помощь и поддержку во время подготовки материалов диссертации,

-Российскому фонду фундаментальных исследований (грант №07-03-010004а).